

com. EP 0 546 546

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170980

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L D M	7107-4 J		
B 6 5 D 65/42		A 9028-3 E		
		D 9028-3 E		
C 0 8 L 23/26				
29/04				

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-334976

(22)出願日 平成3年(1991)12月18日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 増田 直己

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 関根 徳政

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 戸祭 丈夫

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素バリアー性樹脂組成物並びにそれを用いた包装材料

(57)【要約】

【目的】酸素バリアー性であって、高価な樹脂であるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下EVOH)の量を減らし、なおかつ優れたバリアー性を奏する樹脂組成物ならびに包装材料を提供することにある。

【構成】ポリオレフィン及びEVOHと酸化触媒からなる、酸素バリアー性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン及びエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物和酸化触媒からなることを特徴とする、酸素バリアー性樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載の酸素バリアー性樹脂組成物からなる、酸素バリアー性包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性樹脂からなる酸素バリアー性に優れた樹脂組成物と、その製造方法並びにそれを用いた酸素バリアー性包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、溶融押出成形、射出成形、中空成形等の種々の方法で成形可能であることから、例えば包装用のフィルム、シート、ボトル、容器等に数多く使用されている。しかしながら、特に食品等の酸素を嫌う内容物の包装用としては、酸素バリアー性であって、より高価な樹脂であるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下EVOHとする）等が使用されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、より高価な酸素バリアー性樹脂の量を減らし、なおかつ優れたバリアー性を奏する樹脂組成物ならびに包装材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題に鑑みて鋭意研究の結果、本発明の上記目的は、ポリオレフィン及びEVOHと酸化触媒からなる、酸素バリアー性樹脂組成物並びに包装材料を提供することにより達成されることを見出した。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるポリオレフィンとしては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレンのホモあるいはブロックポリマーまたはランダム共重合体、ポリブテン、エチレン- α -オレフィン（炭素原子数3以上）共重合体等が挙げられる。なお、ポリオレフィン中のラジカル酸化防止剤含有量は500ppm以下が好適である。

【0006】また、EVOHとしては、エチレン含有量が22～48モル％、ケン化度が99～100モル％のものが酸素バリアー性の効果の面で好適である。

【0007】本発明においては、ポリオレフィン、EVOHに核剤又は種々の添加剤、例えば相溶化剤、滑剤、アンチブロッキング剤、安定剤、防曇剤、着色剤等を含んでもよい。相溶化剤としては、無水マレイン酸プラフト変成させたポリオレフィン等が用いられる。

【0008】本発明に用いられる酸化触媒とは、ポリオレフィン及びEVOHの酸素酸化を促進させることによ

り、ポリオレフィン及びEVOHを浸透透過しようとする酸素をポリオレフィン及びEVOHと反応させ、酸素透過率を低下させ、結果としてポリオレフィン及びEVOHの酸素バリアー性を向上させるものであればよい。このような酸化触媒としては遷移金属の化合物等からなる酸化触媒が好適である。

【0009】このような遷移金属の場合、金属イオンが酸化状態から還元状態、還元状態から酸化状態へと遷移する過程で、酸素とポリオレフィン及びEVOHが反応することにより酸化触媒として作用すると考えられる。

【0010】このような遷移金属としては、Co、Mn、Fe、Cu、Ni、Ti、V、Cr等が挙げられ、中でもCoが好適である。これらの金属の化合物としては、有機酸の塩が用いられる。このような有機酸としては例えば、ステアリン酸、アセチルアセトン酸、ジメチルジチオサルバミン酸、リノール酸、ナフテン酸、トール酸、オレイン酸、樹脂酸、カプリン酸が挙げられる。

【0011】また本発明の酸化触媒としては、衛生的であること、無色であること、安価であること等の理由からAl、Mg、Ca、Zn化合物も用いることができる。また上記酸化触媒は、高分子樹脂組成物中、金属原子重量で100ppm以上が好適である。

【0012】また、このような酸化触媒は高濃度に含有される程、バリアー性の面では優れた効果を発揮するが、含有量が多すぎると急速な酸素吸収によりポリオレフィン及びEVOHが劣化し、他の熱可塑性樹脂に分散した際に変色することがあるので、高分子樹脂組成物に対し2000ppm以下が好適である。

【0013】本発明の酸素バリアー性樹脂組成物は、ポリオレフィン及びEVOHに酸化触媒を分散することにより形成する。たとえ酸化触媒を含有するポリオレフィンとEVOHが溶け合うことなく島状に存在したとしても、酸化触媒との反応による酸素吸収により酸素バリアー性が向上する。このような分散におけるポリオレフィンとEVOHの混合比は、1:100～100:100が好適である。

【0014】次に、上記の如く酸化触媒を含有するポリオレフィン及びEVOHからなる酸素バリアー性樹脂組成物は、熱による種々の成形方法を用いて、フィルム、シート、容器その他の包装材料等に成形することができる。

【0015】例えば、溶融押出成形によりフィルム、シート、パイプ等に、射出成形により容器形状に、また、中空成形によりボトル状等の中空容器に成形できる。中空成形には、押出成形によりバリソンを成形し、これをブローして成形を行う押出中空成形と、射出成形によりプリフォームを成形してこれをブローして成形を行う射出中空成形がある。

【0016】本発明においては、上記成形により得られるシート、包装材料、容器等は単層であってもよいが、

他の色々な層との積層体として用いることがより望ましい。つまり、EVOHを単層で用いると、内容物あるいは外気の水分によって酸素バリア性が低下することがあるためである。よって、水分の存在する側に水蒸気バリア性のある層を積層して用いる。

【0017】このような積層体としては、前記酸化触媒を含むポリオレフィン及びEVOHからなる酸素バリア性樹脂組成物層の片面又は両面に他の熱可塑性樹脂層、例えば酸化触媒を含まない熱可塑性樹脂層を形成させたものが好適である。

【0018】用いられる他の熱可塑性樹脂層としては、水蒸気バリア性の高いポリエステル、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、あるいはこれらの変性樹脂からなる層が挙げられる。

【0019】これらの層を積層する方法としては、接着剤を用いたラミネーション、共押出成形、共押出中空成形又は共射出中空成形等の各方法が用いられる。

【0020】本発明の酸素バリア性樹脂組成物は、以下の様な色々な用途に用いることが可能である。例えば、食品等、酸素により変性しやすい物質の保存用容器の材料として用いることができる。

【0021】シート又はフィルム状に成形した場合は、袋用材料、ブリスターパック用材料、容器の蓋等に用いることができる。また、パイプ状に成形した場合は、両端の開口部を金属蓋等で密着することにより、容器とすることができる。更に射出成形容器やボトルの場合は、そのまま容器として使用することができる。

【0022】

【作用】ポリオレフィン及びEVOHは、酸化触媒の存在下で、大気中の酸素と反応して、ラジカル反応による酸素吸収反応が促進し、結果的に大気中の酸素を消費し酸素バリア性を向上せしめるものと推測される。

【0023】このうち、EVOHは初期の酸素バリア性を有するが、この酸化触媒による酸素吸収反応の促進が遅かった。そこで、本発明の構成において、酸化触媒による酸素吸収反応の促進の効果が大きいポリオレフィンを添加することで、初期の酸素バリア性と経時によ

る優れた酸素バリア性の発現を実現するものである。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

【0025】＜実施例1＞ステアリン酸Co (II) 200ppmとポリプロピレン（三井石油化学（株）製、「B240」MI=0.5、酸化防止剤なし）及びEVOH（クラレ（株）製、「エバールF101」エチレン含有率32モル％、ケン化度99％以上）を混合比20：80（重量比）で押出温度210℃にて押出成形を行ない、厚み50μmのフィルムを得た。作成したフィルムの両面にウレタン系接着剤を用いて、厚さ50μmの無延伸ポリプロピレンフィルムを積層して、積層フィルムを作成した。

【0026】＜実施例2＞実施例1において、ポリプロピレンと、EVOHの混合比を5：95（重量比）とした以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを作成した。

【0027】＜比較例1＞実施例1においてステアリン酸Co (II) を含めなかった以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを作成した。

【0028】＜比較例2＞実施例2においてステアリン酸Co (II) を含めなかった以外は、実施例2と同様にして積層フィルムを作成した。

【0029】＜比較例3＞ステアリン酸Co (II) 200ppmとEVOH（クラレ（株）製、「エバールF101」エチレン含有率32モル％、ケン化度99％以上）を押出温度210℃にて押出成形を行い、厚さ50μmのフィルムを作成した。前記フィルムを用い、実施例1と同様にして積層フィルムを作成した。

【0030】上記実施例1、2および比較例1、2、3で得られたフィルムについて経時酸素透過率（O₂-TR）の測定結果を表1に示す。測定は「モコンOx-TRAN10/50A」（モダンコントロール社製）で、25℃、100%RHの条件下で行った。

【0031】

【表1】

	O ₂ T R (cc/m ² .day.atm)		
	1 日後	14 日後	28 日後
実施例 1	0. 5 6	0. 3 3	0. 2 6
実施例 2	0. 3 9	0. 3 2	0. 2 5
比較例 1	1 3.12	9. 2 1	1 1.03
比較例 2	0. 8 2	0. 8 1	0. 7 9
比較例 3	0. 5 4	0. 5 3	0. 5 0

25℃保存

【0032】表1より明らかなように、本発明の酸素バリアー性フィルムは、酸素透過率が経時的に減少しており、極めて優れた酸素バリアー性を有している。

【0033】＜実施例3＞実施例1における多層フィルム作製において、酸化触媒をステアリン酸コバルトにかえて、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、リノール酸コバルト、ナフ

テン酸コバルトを表2に示すように用いた。

【0034】前記酸化触媒を含んだ積層フィルムと前記酸化触媒を含まない比較例1の積層フィルムとを、実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

酸化触媒*1 種類／濃度(ppm)	O ₂ T R (cc/m ² .day.atm)		
	1 日後	14 日後	28 日後
A／1000	0. 5 7	0. 4 9	0. 4 5
B／2000	0. 5 5	0. 4 8	0. 4 4
C／1000	0. 5 5	0. 5 2	0. 4 2
D／200	0. 5 6	0. 4 5	0. 3 9
E／200	0. 5 4	0. 3 4	0. 2 8
比較例 1	1 3.12	9. 2 1	1 1.03

25℃保存

*1 A：ステアリン酸アルミニウム
B：ステアリン酸亜鉛
C：ステアリン酸マグネシウム
D：リノール酸コバルト
E：ナフテン酸コバルト

【0036】表2より明らかなように、各酸化触媒を用いた場合においても、酸素バリアー性は得られる。

【0037】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によ

り、より高価な酸素バリアー性樹脂の使用を少なくし、かつ優れた酸素バリアー性を奏する熱可塑性樹脂組成物、酸素バリアー性包装材料を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 圭子

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 梅山 浩

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 加藤 武男
東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印
刷株式会社内

(72) 発明者 加藤 俊一
東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印
刷株式会社内

corr. EP 0 546 546 (E=)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156095

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L D M	7107-4 J		
B 6 5 D 65/40		E 9028-3 E		
		F 9028-3 E		
C 0 8 J 3/20	C E S Z	9268-4 F		
C 0 8 K 3/10	K E A	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-327478

(22)出願日 平成3年(1991)12月11日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 増田 直己

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 関根 徳政

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 戸祭 丈夫

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素バリアー性樹脂組成物及びその製造方法並びに包装材料

(57)【要約】

【目的】高価な酸素バリアー性樹脂を少量化し、なおかつ少量用いるだけで優れたバリアー性を有する樹脂組成物、ならびに包装材料を提供することを目的とする。

【構成】ポリオレフィンと酸化触媒からなる組成物を、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物中に分散してなる酸素バリアー性樹脂組成物及び包装材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィンと酸化触媒からなる組成物をエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物中に分散させた酸素バリアー性樹脂組成物。

【請求項2】ポリオレフィンと酸化触媒からなる組成物をあらかじめ溶融混練して、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物中に分散することを特徴とする、酸素バリアー性樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】請求項1記載の酸素バリアー性樹脂組成物からなる酸素バリアー性包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素バリアー性に優れた樹脂組成物とその製造方法並びにそれを用いた酸素バリアー性包装材料に関する。

【0002】熱可塑性樹脂は、溶融押出成形、射出成形、中空成形等の種々の方法で成形可能であることから、例えば包装用のフィルム、シート、ボトル、容器等に数多く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特に食品等の酸素を嫌う内容物の包装用としては、酸素バリアー性であって、より高価な樹脂、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニリデン等と積層して用いられているのが実状であった。

【0004】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、より高価な酸素バリアー性樹脂を減量化し、なおかつ優れた酸素バリアー性を有する樹脂組成物、ならびに包装材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題に鑑みて鋭意研究の結果、本発明の上記目的は、ポリオレフィンと酸化触媒からなる組成物を、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物中に分散してなる酸素バリアー性樹脂組成物からなる包装材料を提供することにより達成されることを見出した。

【0006】またその製造方法は、ポリオレフィンと酸化触媒からなる組成物をあらかじめ溶融混練して、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物中に分散することによりなされる。以下に、本発明を更に詳細に説明する。

【0007】本発明に用いられるポリオレフィンとしては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレンのホモあるいは、ブロックポリマー又は、ランダム共重合体、ポリブテン、エチレン- α -オレフィン（炭素原子数3以上）共重合体等が挙げられる。なお、ポリオレフィン中の酸化防止剤含有量は500ppm以下が望ましい。

【0008】また、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下EVOH）としては、エチレン含有量が22

～48モル%、ケン化度が99～100モル%のもものが酸素バリアー性の効果の面で好ましい。

【0009】本発明においては、上記ポリオレフィンあるいはEVOHに枝剤又は種々の添加剤、例えば相溶化剤、滑剤、アンチブロッキング剤、安定剤、防曇剤、着色剤等を含むしてもよい。相溶化剤としては、無水マレイン酸グラフト変成させたポリオレフィン等が用いられる。

【0010】本発明に用いられる酸化触媒とは、ポリオレフィンの酸素酸化を促進させることにより、ポリオレフィンを浸透透過しようとする酸素をポリオレフィンと反応させ、酸素透過率を低下させ、結果としてポリオレフィンの酸素バリアー性を向上させるものであればよく、このような酸化触媒としては好ましくは遷移金属の化合物等からなる酸化触媒が用いられる。

【0011】このような遷移金属の場合、金属イオンが酸化状態から還元状態、還元状態から酸化状態へと遷移する過程で、酸素とポリオレフィンが反応することにより酸化触媒として作用すると考えられる。

【0012】このような遷移金属としては、好ましくは、Co、Mn、Fe、Cu、Ni、Ti、V、Cr等の金属が挙げられ、中でもCoが好ましく用いられる。これらの金属の化合物としては、有機酸の塩が用いられる。このような有機酸としては例えば、ステアリン酸、アセチルアセトン酸、ジメチルジチオカルバミン酸、リノール酸、ナフテン酸、トール酸、オレイン酸、樹脂酸、カプリン酸が挙げられる。

【0013】また本発明の酸化触媒としては、衛生的であること、無色であること、安価であること等の理由からAl、Mg、Ca、Zn化合物も用いることができる。上記酸化触媒は、組成中、金属原子重量で100ppm以上となる量を含むされていることが望ましい。

【0014】また、このような酸化触媒は高濃度に含有される程、バリアー性の面では優れた効果を発揮するが、含有量が多すぎると急速な酸素吸収によりポリオレフィンが劣化し、EVOHに分散した際に変色する真があることより、組成物に対し、2000ppm以下で用いられることが好ましい。

【0015】本発明の酸素バリアー性樹脂組成物は、EVOH中に酸化触媒を含有するポリオレフィンを分散することにより形成するが、このEVOHと酸化触媒を含有するポリオレフィンの種類の組み合わせは特に問わない。すなわち、酸化触媒を含有するポリオレフィンは、EVOH中に溶け合うことなく島状に存在しても、酸化触媒との反応による酸素吸収により、酸素バリアー性を向上せしめるものである。このような分散におけるポリオレフィンと、EVOHの混合比は、1:100～100:100である。

【0016】本発明において、酸化触媒とポリオレフィンを、二軸混練機等を用いてあらかじめ溶融混練してお

く、しかもさらに、この酸化触媒を含有するポリオレフィン組成物をフィルム、シート、容器等の包装材料加工の際にEVOH中に分散せしめるものである。

【0017】すなわち、あらかじめ溶融混練することでポリオレフィン中に酸化触媒をより良く分散せしめ、ポリオレフィンの酸素吸収反応を向上するものである。

【0018】また本発明において、酸化触媒は有機酸塩が用いられているが、このような有機酸は、従来、滑剤等で用いられており、ポリオレフィンの加工時の粘度を低下させる働きをもつ。すなわち、酸化触媒とポリオレフィン組成物の粘度低下させることで、EVOH中への分散の向上を達成する。またこの分散性を向上する目的で、相溶化剤をEVOHに対して1:100~40:100重量部含有しても良い。

【0019】当該酸化触媒はいずれも粉末であるが、例えば、二軸混練押出機を用いて、酸化触媒とポリオレフィン組成物を、樹脂ペレット型に加工して、マスターバッチとすれば、これをEVOH中に分散し、酸素バリアー性樹脂組成物とする際、あるいは、フィルム、シート、容器等、包装材料に加工の際に酸化触媒が飛散することなく、清浄な環境で作業することができる。

【0020】次に、上記の如く酸化触媒を含有するポリオレフィンをEVOH中に分散して得た酸素バリアー性樹脂組成物は、熱による種々の成形方法を用いて、フィルム、シート、容器その他の包装材料等に成形することができる。

【0021】例えば、溶融押出成形によりフィルム、シート、パイプ等を、射出成形により容器形状に、また、中空成形によりボトル状等の中空容器に成形できる。中空成形には、押出成形によりバリソンを成形し、これをブローして成形を行う押出中空成形と、射出成形によりプリフォームを成形してこれをブローして成形を行う射出中空成形がある。

【0022】このような積層体としては、好ましくは、酸素バリアー性樹脂組成物層の片面又は両面に他の熱可塑性樹脂層、例えば酸化触媒を含まない熱可塑性樹脂層を形成させたものが用いられる。

【0023】用いられる他の熱可塑性樹脂層としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート等あるいはこれらの変性樹脂からなる層が挙げられる。

【0024】これらの層を積層する方法としては、接着剤を用いたラミネーション、共押出成形、共押出中空成形又は共射出中空成形等の各方法が用いられる。

【0025】本発明の酸素バリアー性樹脂組成物は、以下の如く種々の用途に用いることが可能である。例え

ば、食品等、酸素により変性しやすい物質の保存用容器の材料として用いることができる。

【0026】シート又はフィルム状に成形する場合は、食用材料、プラスチック用材料、容器の蓋等に用いることができる。また、パイプ状に成形する場合は、両端の開口部を金属蓋等で密着することにより、容器とすることができる。更に射出成形容器やボトルの場合は、そのまま容器として使用することができる。

【0027】

【作用】ポリオレフィンは酸化触媒の存在下で、空気中の酸素と反応してラジカル反応によるポリオレフィンの酸素吸収反応を促進させ、結果的に大気中の酸素を消費し酸素バリアー性を向上せしめるものと推測される。

【0028】本発明の構成、すなわち酸化触媒を含有するポリオレフィン組成物を、EVOH中に分散することで、優れた酸素バリアー性を奏する。

【0029】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

【0030】＜実施例1＞ステアリン酸C₁₈(II)200ppmと、ポリプロピレンB240（三井石油化学（株）；MI=0.5、酸化防止剤なし）を混合し、二軸混練押出機を用いて押出温度220℃にて押出成形を行い、樹脂ペレットを得た。次いで、EVOH；商品名エパールF101（（株）クラレ；エチレン含有量32モル%、ケン化度99%以上）に対し混合比10:90（重量比）で分散したものを210℃の押出温度にて押出成形を行い、厚み60μmのフィルムを得た。作成したフィルムの両面にウレタン系接着剤を用いて、厚さ50μmの無延伸ポリプロピレンフィルムを積層して積層フィルムを作成した。

【0031】＜比較例1＞実施例1において、ステアリン酸C₁₈(II)を含有せしめなかった以外は実施例1と同様にしてフィルムを成形した。

【0032】＜比較例2＞EVOH；商品名エパールF101（（株）クラレ；エチレン含有量32モル%、ケン化度99%以上）を押出温度210℃で押出成形を行い、厚み60μmのフィルムを得た。実施例1と同様にしてフィルムを成形した。

【0033】上記実施例1および比較例1、2で得られた各フィルムについて経時酸素透過率(O₂TR)の測定結果を表1に示す。測定はモコンOx-TRAN10/50A（モダンコントロール社製）で25℃で行った。

【0034】

【表1】

	O ₂ T R (cc/m ² · day · atm)		
	1 日後	1 4 日後	2 8 日後
実施例 1	0. 4 8	0. 3 7	0. 2 4
比較例 1	0. 5 2	0. 5 1	0. 5 3
比較例 2	0. 4 8	0. 4 9	0. 4 8

2 5 °C 保存

【0035】表1より明らかなように実施例1の本発明の酸素バリアー性フィルムは、酸素透過率が経時的に減少しており、極めて優れた酸素バリアー性を有している。

【0036】＜実施例2＞実施例1における酸素バリアー性フィルム作成において、酸化触媒をステアリン酸コバルトに換えて、ステアリン酸アルミニウム、ステアリ

ン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、リノール酸コバルト、ナフテン酸コバルトを表2に示すように用い、フィルム試料A, B, C, D, Eおよび酸化触媒を含まない比較例1のフィルム試料を実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

酸化触媒*1 種類／濃度(ppm)	O ₂ T R (cc/m ² · day · atm)		
	1 日後	2 8 日後	8 4 日後
A / 1 0 0 0	0. 5 1	0. 4 8	0. 4 2
B / 2 0 0 0	0. 4 8	0. 4 6	0. 4 2
C / 1 0 0 0	0. 5 5	0. 5 0	0. 4 1
D / 2 0 0	0. 5 9	0. 4 3	0. 3 9
E / 2 0 0	0. 4 8	0. 3 9	0. 2 5
比較例 1	0. 5 2	0. 5 1	0. 5 3

2 5 °C 保存

【0038】*1 A:ステアリン酸アルミニウム

B:ステアリン酸亜鉛

C:ステアリン酸マグネシウム

D:リノール酸コバルト

E:ナフテン酸コバルト

【0039】表2より明らかなように各酸化触媒を用いた場合においても酸素バリアー効果は得られる。

【0040】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によ

り、高価なエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニリデン等、他の酸素バリアー性樹脂の使用を少量化し、優れた酸素バリアー性を有することのできる熱可塑性の樹脂組成物およびその製造方法を提供できる。

【0041】さらに前記樹脂組成物を少なくとも一層設け、積層フィルム、シート、ボトル、容器等を作成することにより優れた酸素バリアー性を有する包装材料を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 0 8 L 23/26

29/04

// C 0 8 L 23:10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 中村 圭子

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 梅山 浩

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 加藤 武男
東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印
刷株式会社内

(72) 発明者 加藤 俊一
東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印
刷株式会社内